

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Étude en résonance magnétique nucléaire : des phénomènes d'ionisation et d'échange de protons
Autor: Mavel, M.G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738625>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude, en résonance magnétique nucléaire, des phénomènes d'ionisation et d'échange de protons

par M. G. MAVEL

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, à la Sorbonne, Paris.

I. PHÉNOMÈNES INTERMOLÉCULAIRES DANS LES SOLUTIONS.

Nous nous sommes attachés à l'étude de solutions organiques, dans lesquelles on observe la superposition de divers effets *intermoléculaires*; les plus importants d'entre eux sont: la *désassociation* (dégradation des polymères; ex. alcool + CCl_4), la *complexation* (formation d'agrégats soluté-solvant; ex. eau + pyridine); l'*ionisation*, enfin, joue un rôle important (présence d'ions d'autoprotolyse de chaque constituant, éventuellement, et, surtout, de dissociation d'un corps dans l'autre), pour eau + triéthylamine, acide acétique + pyridine... Pour des solutions de corps organiques dans l'eau, nous avons déjà exposé [1] comment nous pouvons, en première approximation, séparer ces divers effets; rappelons, en effet, que l'*échange* des protons, qui intervient pour des H assez mobiles (OH , NH , H^+ ..), confond ceux-ci: on n'observe alors qu'une raie, moyenne statistique des raies élémentaires des H qui s'échangent. Pour séparer les effets précités, nous avons établi (en admettant la validité de la loi d'action de masses) les courbes correspondant à la désassociation, à la complexation [2] et à l'ionisation [3]. Comme exemple de ce dernier phénomène, une base B dans un solvant amphiprotique ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$) donne lieu à un équilibre global $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$, p. ex. L'ion BH^+ comporte un hydrogène dont l'écran électronique est augmenté par rapport à ce qu'il est dans H_3O^+ (état dans lequel existe H^+ dans l'eau, p. ex.) (déplacement vers les champs forts \uparrow); l'ion OH^- (qui n'existe évidemment plus dans un solvant comme l'acide acétique ou sulfurique ...) donne lieu à un déplacement moins fort, en sens opposé \downarrow (par rapport à H_2O *monomère*). On obtient ainsi un déplacement global d'autant plus important que la constante de basicité du solvant est plus grande [3]. Pour l'eau, cela ressort particulièrement bien sur le diagramme (fig. 1)

liant le déplacement observé, à dilution infinie dans le solvant (déplacement rapporté à la position de l'eau vapeur) et le pK de ce solvant.

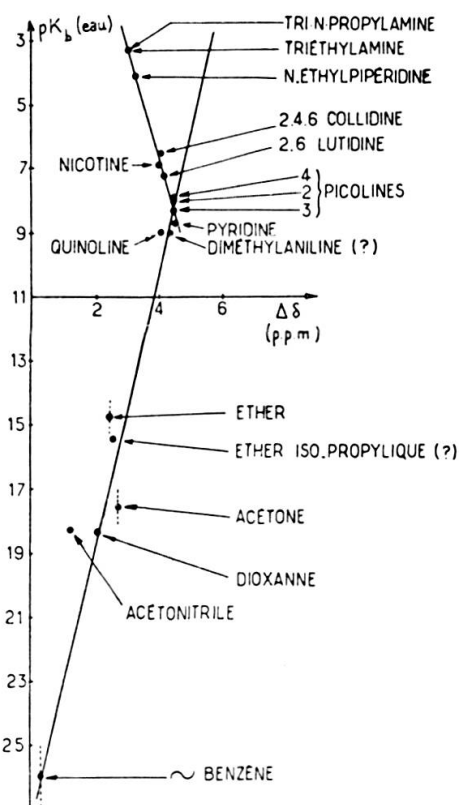


Fig. 1.

II. SOLUTIONS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Pour les solutions dans l'acide acétique, on observe quelques particularités par rapport au cas de l'eau.

Dans un *solvant inerte* (CCl_4 , cyclohexane ... selon Reeves et Schneider [4]; benzène selon nous), le déplacement observé se fait vers les *champs faibles* \downarrow (fig. 2); Reeves et Schneider [4] ont interprété ceci en admettant l'existence de polymères en chaînes d'acide acétique en solution très concentrée. Nous avons montré [3] que cette hypothèse est en accord avec la structure de cet acide, à l'état cristallisé.

Dans un *solvant complexant* (acétone selon divers auteurs [5]; dioxanne, nitrométhane, chloroforme et chlorure de méthylène selon nos mesures) la courbe de déplacement (fig. 3) est *au-dessus* de celle obtenue dans un solvant inerte, et cela d'autant plus que la complexation est importante

(dans l'ordre croissant CHCl_3 et CH_2Cl_2 ; CH_3NO_2 ; acétone et dioxanne); on sait que la complexation déplace généralement vers les champs faibles

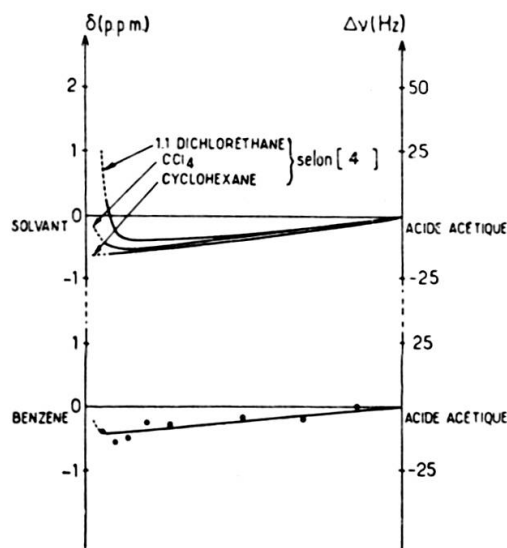


Fig. 2.

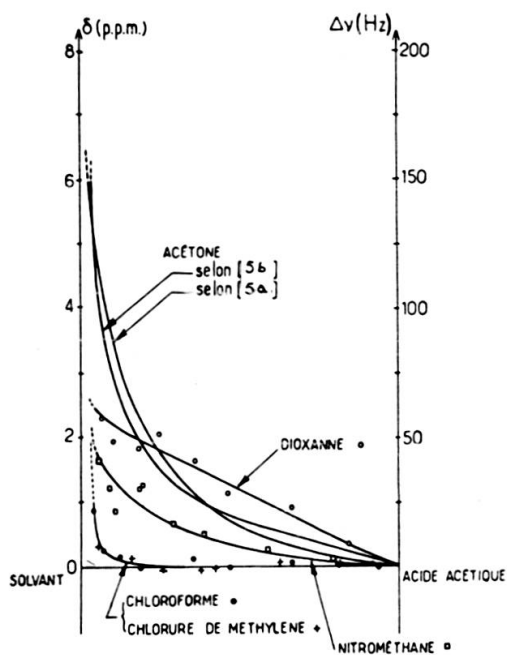
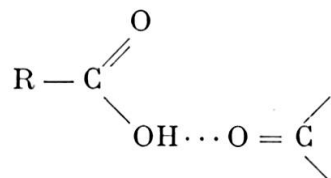


Fig. 3.

[1, 2]. On peut donc penser que le processus « normal » de désassociation (polymère \rightarrow dimère \rightarrow monomère) est « accéléré » (polymère \rightarrow monomère et dimère \rightarrow monomère), d'autant plus que la complexation est

plus importante. Les solvants considérés forment en effet avec l'acide acétique des complexes du type



sous forme *monomère* donc; la présence de monomères et de complexes est sensiblement proportionnelle. Le déplacement ↓ dû à la complexation

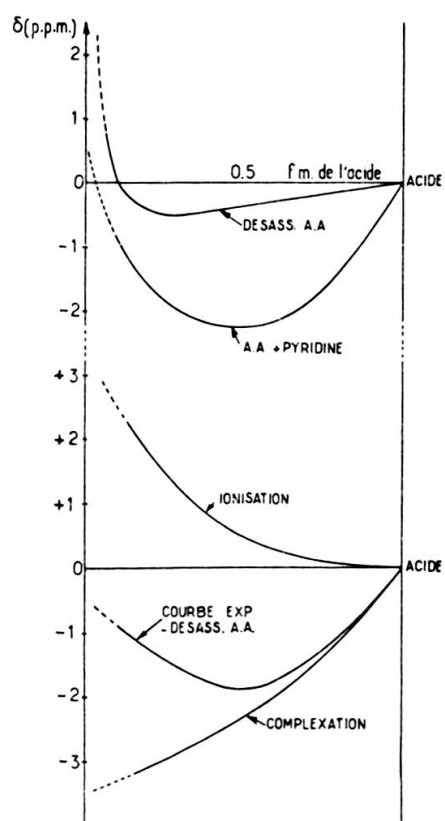


Fig. 4.

(d'énergie plus faible que l'association de l'acide) est compensé, et au delà, par le déplacement ↑ de désassociation.

Pour un solvant qui forme avec l'acide une *paire d'ions*, on observe (fig. 4) que la complexation l'emporte nettement, l'influence de l'ionisation devenant très importante pour les grandes dilutions [6, 3].

III. ECHANGE DE PROTONS DANS LES MÉLANGES EAU + ALCOOL

L'étude des mélanges eau + alcool avait révélé [7], pour l'éthanol, à 60 MHz, que l'échange peut être assez lent pour que la coalescence disparaisse entre les raies eau et alcool. A 25 MHz, nous avons observé [8] ce même phénomène pour *n*, *s* et *t* butanols; 1-2 propane diol; 2-3 et 1-4 butane-diols; 1-5 pentanediol; thio- et oxy-diethanol; *mais non pour l'éthanol*. Le 1.5 pentanediol et l'oxydiéthanol donnent des exemples nets d'une rupture de la coalescence pour un domaine x_1 - x_2 ($0 < x_1 < x_2 < 1$) alors qu'on avait observé jusqu'ici une rupture pour des domaines $0 - x_1$ ($0 < x_1 < 1$) (fig. 5).

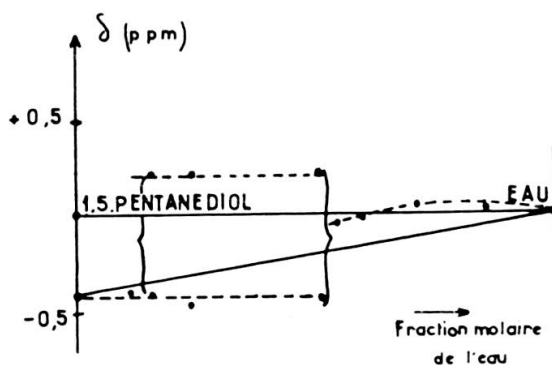
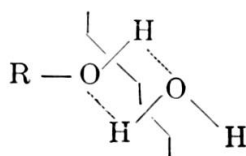


Fig. 5.

Nous avons été amenés à proposer [8] pour l'échange *lent* que l'on met ainsi en évidence un mécanisme semblable à celui envisagé par Brodskii pour l'échange isotopique [9], *double interaction de dipôles*:



la durée de vie qui lui serait attachée pourrait être de l'ordre de 10^{-3} sec.

1. MAVEL, G., *J. Chim. Phys.*, 57, 252, (1960), *Thèse Paris* (1960).
2. ——— *J. Phys. Rad.*, 21, 37 (1960).
3. ——— *Comptes Rendus*, 249, 1753 (1959); *J. Chim. Phys.*, 57, 649 (1960).
4. REEVES, L. W. et W. G. SCHNEIDER, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 314, (1958.)
5. a) HUGGINS, C. M., G. C. PIMENTEL, J. N. SHOOLERY, *J. Phys. Chem.*, 60, 1311, (1956).
- b) REEVES, L. W., *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1684, (1959).